

# Methylierte Arsen- und Antimonspezies in Böden und Sedimenten

von  
Lars Düster

## Zusammenfassung

Die Konzentrationen methylierter As- und Sb-Verbindungen (MAs- und MSb-Verbindungen) in Böden und Sedimenten (93 Proben) liegen im Bereich von  $10^{-2}$  -  $10^2$  µg/kg. Die dominierenden Spezies sind Monomethylarsen (MMAs), Dimethylarsen (DMAs) und Monomethylantimon (MMSb) sowie Dimethylantimon (DMSb). Die höchsten Konzentrationen treten in Böden und Sedimenten auf, welche entweder eine deutliche Förderung der Bodenbiologie erfahren (z.B. Äcker) oder eine starke Belastung mit anorganischem As und Sb zeigen (z.B. Spülteich der Bleierzgewinnung). Standorte, welche keiner direkten anthropogenen Kontamination mit As und Sb unterliegen traten Konzentrationen  $< 20$  µg/kg auf. Für das Vorkommen von MAs und MSb im Feststoffanteil von Böden und Sedimenten, als auch in echter Lösung des Sedimentporenwassers (Mikrofiltration), liegt ein statistisch signifikanter Zusammenhang vor.

Im Gegensatz zu den MAs-Spezies erfahren die MSb-Spezies im Frühjahr in einem Ackerboden eine Speziesmuster Verschiebung hin zum DMSb. Der Gehalt an MSb-Spezies in sedimentbürtigen Schwebstoffen der Ruhr steht in einer direkten Beziehung zum Winterhochwasser und ist am deutlichsten durch die Verlagerung von Sediment- und Bodenmaterial aus dem Einzugsgebiet der Ruhr (Niederschläge und Schneeschmelze) beeinflusst. MAs Spezies in den schwebstoffbürtigen Sedimenten zeigen die stärkste Beeinflussung durch die Frühjahrsalgenblüte. Dies ist ein Beleg der besseren Metabolisierung von As im Vergleich zu Sb durch Süßwasseralgen.

In verschiedenen Inkubationsexperimenten, unter anderem mit dem Sediment Or Fauna Incubation Experiment (SOFIE®, EU-patent 1018200 / 02077121.8), wird das gesamte Muster an methylierten As und Sb Spezies (mono-, di-, trimethyl-,) im 0,1 µm filtrierten Porenwasser belegt (im Bereich von 1 µg/l). Dies ist der erste Nachweis dieser Spezies in echter Lösung des Porenwassers und unterstreicht die Umweltrelevanz des Methylierungsprozesses bei der Verlagerung der Metalloide. Die Methylierung erfolgt für beide Elemente sowohl aerob, als auch anaerob. Im Gegensatz zu den Speziesmustern im Feststoffanteil, sind die Muster in den Porenwässern der Inkubationsversuche eindeutig durch das Auftreten zweifach

methylierter Spezies dominiert. Neben der signifikanten Korrelation zwischen MAs und MSb im Porenwasser und im Feststoffanteil, wird ein statistischer Zusammenhang zwischen der  $Sb_{tot}$  Konzentration der einen Probenentnahme und der MSb Konzentration der darauf folgenden Probenentnahme belegt. Dies legt den zeitlichen Rahmen zwischen der höchsten Verlagerbarkeit/Verfügbarkeit der anorganischen Spezies bis zu der Verlagerung der methylierten Spezies auf 10 - 20 Tage fest. Weitere Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Sb-Spezies im Porenwasser und Begleitparametern waren nicht zu belegen. Für As wird ein Zusammenhang zwischen dem As(III) Gehalt und dem Gehalt an MMAs dokumentiert. Das parallele Auftreten von As(III) und MMAs in echter Lösung des Porenwassers zeigt, dass ein zählbarer Anteil der beiden Spezies nicht einer weiteren Umwandlung durch eine Methylierung unterworfen ist, sondern von den Organismen unter nativen Bedingungen an die Umgebung abgegeben wird. Auch hier spricht die gute Übereinstimmung mit den Zeitpunkten der höchsten biologischen Aktivität gegen eine maßgebliche anorganische Umwandlung der Spezies.

Für eine Beurteilung der Umweltrelevanz der im Screening- und Laborversuchsteil ermittelten Konzentrationen an MAs und MSb, wurden *Selenastrum capricornutum*, *Wolffia arrhiza* und *Lemna minor* mit As- und Sb-Spezies belastet. Als Merkmal für die Schädigung der Organismen wurde für die Grünalge die Reduktion der photochemischen Effizienz des PSII genutzt und für die höheren Pflanzen die Reduktion des Wachstums über die Anzahl der Fronds. Die höchste Toxizität zeigten As(III) und MMAs(III). Die beiden As-Spezies zeigen  $EC_{50}$ -Werte im Bereich von 1 mg/l. Die  $EC_{50}$ -Werte von TMSb(V) und As(V) sind im Bereich von  $10^1$  -  $10^2$  mg/l. Sb(III), Sb(V), MMA(V), DMAs(V) und TMAs(V) zeigen  $EC_{50}$ -Werte deutlich über  $10^2$  mg/l. Für As(III) muss von einer Unterbewertung der Toxizität ausgegangen werden, da eine 50 %ige Oxidation des As(III) nach ~ 5 Tagen, unter den herrschenden Versuchsbedingungen, erfolgte.

Deutlich höher in der Umweltrelevanz als die akute Toxizität ist eine Verlagerung methylierter As- und Sb- Verbindungen in echter Lösung (0,1 µm filtriert) über das Porenwasser zu beurteilen. Für Antimon traten im filtrierten Porenwasser und dem Freiwasser in 15 von 63 Fällen prozentuale Anteile der MSb am  $Sb_{tot}$  > 10% auf. Dies lag für MAs- Spezies in 6 von Fällen 55 vor. Somit kommt der Methylierung insbesondere bei der Verlagerung des Antimons in Böden und Sedimenten eine wesentliche Rolle zu.